

0- 789578

На правах рукописи



ШИПИЛОВ ДМИТРИЙ ДМИТРИЕВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ НЕФТИ
ОТ СЕРОВОДОРОДА НА ПРОМЫСЛОВЫХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных
и газовых месторождений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Бугульма - 2011

Работа выполнена в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ОАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Сахабутдинов Рифхат Зиннурович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Мусабинов Мунавир Хадеевич

кандидат технических наук
Коробков Федор Александрович

Ведущая организация: **Государственное унитарное предприятие «Институт проблем транспорта энергоресурсов» (г. Уфа)**

Защита диссертации состоится 22 сентября 2011 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 222.018.01 в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) по адресу: 423236, Республика Татарстан, г. Бугульма, ул. М. Джаляля, д. 32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти.

Автореферат разослан «19» августа 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000685963

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Львова И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с введением в действие требований ГОСТ Р 51858-2002, ограничивающих сдачу товарной нефти с массовой долей сероводорода, превышающей 100 млн^{-1} , актуальной является задача её очистки. Указанная проблема наиболее значима для ОАО «Татнефть» вследствие того, что в систему ОАО «АК «Транснефть» компанией осуществляется сдача порядка 16 млн. тонн в год товарной нефти с концентрацией сероводорода, превышающей нормативные значения. Суммарная доля товарной нефти ОАО «Татнефть» с массовой долей сероводорода более 400 млн^{-1} составляет порядка 70 % от общего объёма сдаваемой сероводородсодержащей нефти.

Поэтому, учитывая масштабность проблемы, совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода, позволяющих довести её качество до нормативных требований при минимальных затратах, является актуальной задачей.

Целью работы является повышение качества товарной нефти по массовой доле сероводорода путём совершенствования технологий её очистки на промысловых объектах с минимальными затратами.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **основные задачи:**

1. Анализ существующих методов удаления сероводорода из нефти.
2. Выявление области эффективного применения технологий очистки нефти от сероводорода на объектах ОАО «Татнефть».
3. Исследование химических методов удаления сероводорода из нефти, их влияния на показатели качества, определение оптимальных технологических параметров процессов.
4. Исследование физических методов очистки нефти от сероводорода, оптимизация технологических параметров его отдувки в десорбционной колонне.

5. Совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода с целью повышения её качества и снижения затрат.

Научная новизна:

1. Разработан и обоснован критерий сохранения массы нефти при её очистке от сероводорода в десорбционной колонне в зависимости от основных параметров и состава отдувочного газа.

2. Впервые выявлено влияние продуктов взаимодействия сероводорода с реагентами-нейтрализаторами на основе amino-формальдегидных композиций или кислородом на точку эквивалентности химической реакции, лежащей в основе методики определения концентрации хлористых солей в нефти.

3. Экспериментально установлена возможность удаления из нефти продуктов взаимодействия сероводорода с реагентами-нейтрализаторами или кислородом в виде мнимых хлористых солей промывкой водой. Получены зависимости требуемого расхода промывочной воды от суммарной концентрации истинных и мнимых хлористых солей для тяжёлой нефти с различной массовой долей сероводорода.

Защищаемые положения:

1. Дифференцированный подход к решению проблемы очистки нефти от сероводорода на объектах ОАО «Татнефть».

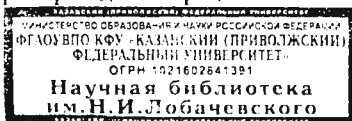
2. Результаты исследований по эффективности реагентов-нейтрализаторов сероводорода, их влиянию на показатели качества подготавливаемой нефти и промывке истинных и мнимых хлористых солей пресной водой.

3. Критерий сохранения массы нефти при её очистке от сероводорода в десорбционной колонне в зависимости от основных параметров и состава отдувочного газа.

4. Технологии очистки нефти от сероводорода.

Практическая ценность:

1. На основе выполненных исследований выявлены наиболее эффективные реагенты-нейтрализаторы сероводорода в нефти для условий Татарстана, определены оптимальные параметры проведения процесса и технические средства его осуществления.



2. Определены эффективные области применения технологий очистки нефти от сероводорода.

3. Усовершенствована технология нейтрализации сероводорода в нефти реагентами, включающая её промывку от продуктов их взаимодействия пресной водой на ступени обессоливания.

4. Усовершенствована технология прямого окисления сероводорода в нефти кислородом в присутствии водно-аммиачного раствора фталоцианинового катализатора.

5. Определены оптимальные параметры работы десорбционной колонны на объектах ОАО «Татнефть» при сохранении выхода нефти и разработана номограмма для их выбора.

6. Разработана комплексная технология очистки нефти от сероводорода, сочетающая отдувку в десорбционной колонне газом и нейтрализацию реагентами.

7. Разработан РД 153-39.0-687-10 «Инструкция по применению технологий удаления сероводорода из товарных нефтей».

8. Разработана программа по поэтапному вводу в эксплуатацию установок очистки нефти от сероводорода на объектах ОАО «Татнефть». Технологии внедрены на 9 объектах ОАО «Татнефть» суммарной производительностью 13 млн. тонн в год.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на молодёжных научно-практических конференциях ОАО «Татнефть» – 2004 г., 2006 г., семинаре молодых специалистов ОАО «Татнефть» - 2007 г., семинаре главных инженеров ОАО «Татнефть» - 2007 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано четырнадцать печатных работ, в т. ч. восемь статей, шесть из которых опубликованы в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, четыре патента на изобретение и два тезиса доклада.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 156 наименований; изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 56 рисунков и приложения с 6 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности темы, формулируются цель, задачи и основные направления исследований.

Основной объём сероводородсодержащей нефти в России добывается на месторождениях Татарстана, Башкортостана, Удмуртии, Самарской и Оренбургской областях. Приведены обоснование значимости проблемы и исходных предпосылок внедрения технологий очистки нефти от сероводорода на установках подготовки высокосернистой нефти (УПСН) ОАО «Татнефть». Суммарный объём товарной нефти, подготавливаемой на объектах ОАО «Татнефть», с массовой долей сероводорода, превышающей 100 млн^{-1} , составляет порядка 16 млн.т/год (рисунок 1).

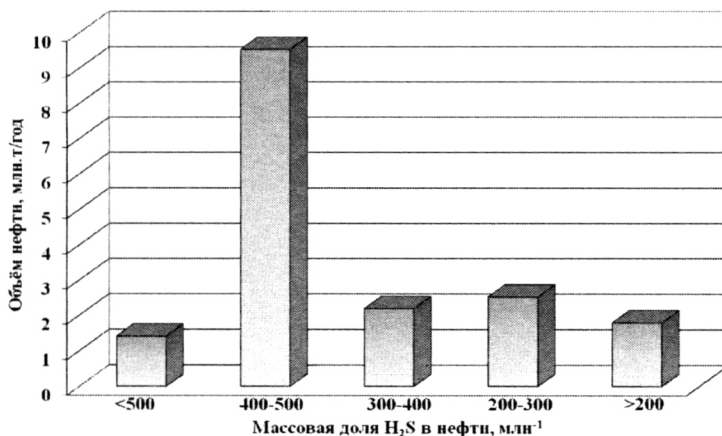


Рисунок 1 – Данные по массовой доле сероводорода в товарной нефти ОАО «Татнефть» с учётом объёмов её сдачи

Учитывая масштабность проблемы для ОАО «Татнефть», актуальной является задача совершенствования технологий очистки нефти от сероводорода с целью снижения затрат, связанных с её промысловой подготовкой.

В первой главе приведён обзор научно-технической литературы по методам удаления сероводорода из нефти. Показано, что эти методы можно разделить на химические, физические и комбинированные (рисунок 2).



Рисунок 2 – Методы удаления сероводорода из нефти

Химические методы очистки нефти базируются на нейтрализации и/или связывании сероводорода химическими веществами и реагентами с образованием менее агрессивных продуктов их взаимодействия. К физическим методам относятся сепарация, отдувка сероводорода газом и ректификация нефти. Комбинированные сочетают использование физических и химических методов.

Проблема удаления сероводорода из нефти является обширной и большой вклад в её решение внесли крупные учёные и известные исследователи: Баймухаметов М.К., Вильданов А.Ф., Гарифуллин Р.М., Григорян Л.Г., Каспарьянц К.С., Лесухин С.П., Низамов К.Р., Мавлютова М.З., Мазгаров А.М., Мурзагильдин З.Г., Мухаметшин М.М., Петров А.А., Позднышев Г.Н., Сахабутдинов Р.З., Соколов А.Г., Тронов В.П., Фахриев А.М., Шайдуллин Ф.Д., Шакиров Ф.Г., Шаталов А.Н., Ширеев А.И., Mains G., Sitting M. и другие.

Показано, что для нейтрализации сероводорода в нефти возможно использование различных химических веществ и их композиций, наибольшее распространение из которых получили составы на основе формальдегида и аминов. Преимуществом использования реагентов-нейтрализаторов сероводорода является низкие капитальные вложения, недостатком – высокие эксплуа-

тационные затраты. Известен окислительный способ очистки нефти от сероводорода кислородом до элементарной серы в присутствии водно-щелочного раствора фталоцианинового катализатора (КТК). Преимуществом данного процесса является низкие эксплуатационные затраты, недостатком – сложность аппаратного оформления и, как следствие, высокие капитальные вложения. Существующее многообразие химических методов удаления сероводорода из нефти, основными из которых являются нейтрализация реагентами и прямое его окисление кислородом, предопределяет необходимость более детального исследования с целью оптимизации их применения.

Физические методы основаны на использовании различных технологических операций, направленных на интенсификацию процесса десорбции сероводорода из нефти, а именно, многоступенчатая сепарация с подачей углеводородного газа в подводящий нефтепровод сепаратора, его удаление в поле центробежных сил и с использованием насосно-эжекторной установки, отдувка в десорбционной колонне, ректификация. Показано, что мероприятия, направленные на интенсификацию удаления сероводорода из нефти путём сепарации при повышенной температуре и подачи газа в подводящий нефтепровод сепаратора, приводят к значительному снижению её выхода. Проведение ректификации на объектах подготовки нефти ограничивается высокими капитальными затратами. Оптимальной технологией очистки нефти от сероводорода является его отдувка углеводородным газом в десорбционной колонне. Рассмотрены комбинированные методы, представляющие сочетание физических и химических способов при оптимальных параметрах их использования.

На примере схемы сбора и подготовки нефти, добываемой НГДУ «Ямашнефть» ОАО «Татнефть», показано, что основная доля сероводорода - 55 % от общего его количества переходит в состав газа сепарации, 12 % - остаётся в пластовой воде, 33 % - в составе товарной нефти. Поэтому технологическую операцию по очистке нефти от сероводорода целесообразно осуществлять на конечных стадиях её подготовки.

Для оптимизации затрат использован дифференцированный подход к решению проблемы очистки нефти от сероводорода на объектах ОАО «Татнефть» в зависимости от следующих условий:

- объёмов подготовки нефти;
- массовой доли сероводорода в нефти;
- наличия вблизи УПВСН газа, не содержащего сероводород;
- наличия системы газосбора и возможности транспорта повышенных объёмов сероводородсодержащего газа до установки сероочистки.

Учитывая высокие эксплуатационные затраты, которые прямо пропорциональны концентрации сероводорода в товарной нефти и стоимости реагентов, технологию нейтрализации целесообразно использовать на объектах с незначительной массовой долей – менее 200-250 млн⁻¹. При высокой концентрации сероводорода в нефти наиболее оптимальным является использование технологий его отдувки в десорбционной колонне газом и прямого окисления кислородом. При наличии вблизи УПВСН бессероводородного газа и свободной пропускной способности системы газосбора целесообразно использование отдувки сероводорода из нефти в десорбционной колонне, в противном случае оптимальным является применение технологии прямого окисления кислородом.

На основании дифференцированного подхода разработана программа, предусматривающая реализацию технологий очистки нефти от сероводорода на объектах ОАО «Татнефть». В частности, на УПН НГДУ «Бавлынефть» массовая доля сероводорода в товарной нефти находится на уровне 200-220 млн⁻¹, что предопределяет целесообразность использования технологии нейтрализации его реагентами. На УПВСН «Кутема» вследствие отсутствия системы газосбора и высокой массовой доли сероводорода в нефти, равной 450 млн⁻¹, оптимальным является применение технологии прямого окисления кислородом в присутствии водно-аммиачного раствора фталоцианинового катализатора. На всех остальных объектах ОАО «Татнефть», за исключением УПВСН «Андреевка» и Ново-Суксинской УПВСН, имеется система газосбора и массовая доля сероводорода в нефти находится в диапазоне от 270 до 550 млн⁻¹, что предопределило целесообразность использования технологии отдувки сероводорода из нефти углеводородным газом в десорбционной колонне.

Таким образом, для минимизации затрат, связанных с доведением качества товарной нефти до нормативных требований, возникла необходимость проведения исследований физических и химических методов с последующим совершенствованием на их основе технологий её очистки от сероводорода.

Во второй главе приведены результаты лабораторных исследований различных реагентов-нейтрализаторов сероводорода. Эффективность процесса нейтрализации сероводорода реагентами определяется скоростью химических реакций, которые зависят от степени диспергирования нейтрализаторов в объёме нефти, её температуры, концентрации веществ и других факторов. Для обеспечения максимально возможного диспергирования реагентов-нейтрализаторов в нефти разработаны и опробованы различные технические решения. На объектах ОАО «Татнефть» реализована подача реагента в нефть: через диспергирующую форсунку перед смесителем, во всасывающую линию непосредственно перед насосом, а также в часть её потока - на приём дополнительного центробежного насоса малой мощности, выполняющего функцию диспергатора, с последующим смешением обработанного нефтяного потока с основным объёмом. Температура процесса нейтрализации сероводорода реагентами определяется условиями подготовки нефти на УПВСН, которая для объектов ОАО «Татнефть» составляет 40-60 °С.

Исследованиями установлено, что наиболее эффективными реагентами для очистки нефтей Татарстана от сероводорода с точки зрения минимизации их расхода и времени взаимодействия являются композиции на основе аминов с формальдегидом. Наиболее эффективным в настоящее время является реагент Десульфон-СНПХ-1200 (рисунок 3). Поэтому, дальнейшие исследования проводились именно с ним. Установлено, что необходимое время взаимодействия реагентов-нейтрализаторов с сероводородом составляет 3-5 часов (рисунок 4).

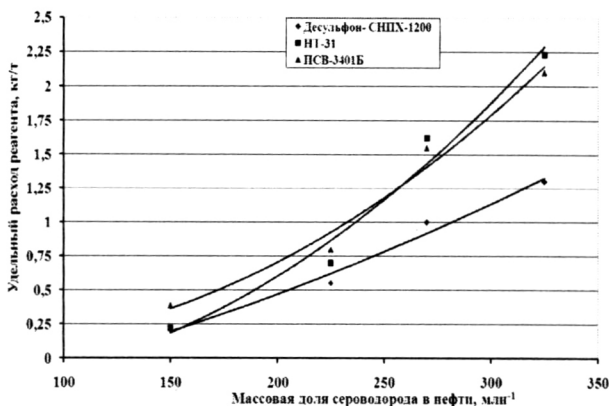


Рисунок 3 - Зависимость удельного расхода реагентов от исходной массовой доли сероводорода в нефти (конечная – 50 млн⁻¹)

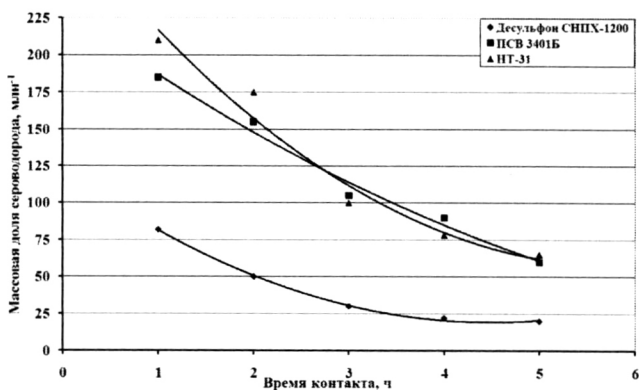


Рисунок 4 - Зависимость массовой доли сероводорода от времени его контакта с реагентами при удельном расходе 1,3 кг/т

Исследованиями впервые выявлено влияние продуктов взаимодействия сероводорода с реагентами-нейтрализаторами на основе amino-формальдегидных композиций на точку эквивалентности химической реакции, лежащей в основе методики определения концентрации хлористых солей в нефти по ГОСТ 21534-76, проявляющееся в завышении результатов, а в ряде случаев отсутствии возможности их получения. Подобное влияние оказывают и продукты окисления сероводорода с кислородом в водно-

щелочной среде в присутствии фталоцианинового катализатора. Проблемы с мнимым увеличением концентрации хлористых солей в нефти при проведении анализа титрованием обусловлены склонностью ионов ртути к химическому взаимодействию как с хлоридами, так с продуктами реакции сероводорода с реагентами-нейтрализаторами и кислородом, что приводит к повышенному расходу титранта и, как следствие, завышенным результатам анализов.

На примере использования реагента на основе композиции моноэтаноламина и формалина в соотношении 1:5 при снижении массовой доли сероводорода в нефти до 20 млн^{-1} показано, что уже при удельном расходе нейтрализатора 1 кг/т концентрация мнимых хлористых солей в ней составляет 50 мг/дм^3 (рисунок 5).

При нейтрализации сероводорода в нефти реагентами на водной основе зафиксировано некоторое увеличение массовой доли воды в нефти.

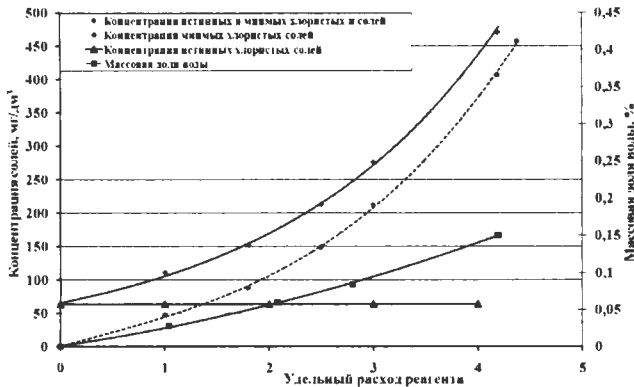


Рисунок 5 - Зависимость концентрации солей и воды в нефти от удельного расхода реагента

Проведение нейтрализации сероводорода в товарной нефти с исходной массовой долей, превышающей $200\text{-}250 \text{ млн}^{-1}$ (рисунки 3 и 5), приводит к значительному влиянию продуктов его взаимодействия с реагентами на результаты определения концентрации хлористых солей.

Экспериментально установлена возможность удаления из нефти продуктов взаимодействия сероводорода с реагентами-нейтрализаторами или

кислородом в виде мнимых хлористых солей промывкой водой. Исследования осуществлялись с нефтью плотностью 916 кг/м^3 и вязкостью $130 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (20°C), отобранной с УПВСН «Андреевка», путём подачи пресной воды в количестве от 2 до 15 % от массы пробы с последующим перемешиванием в течение 1 часа, двухчасовым отстоем при температурах 40 и 60°C и отделением дренажей (рисунок 6).

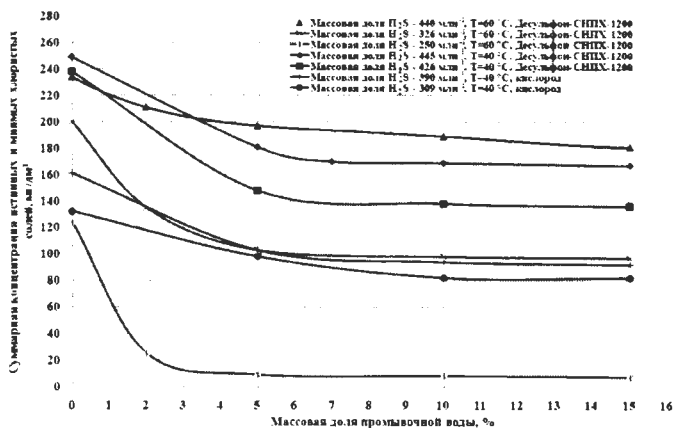


Рисунок 6 – Зависимость суммарной концентрации истинных и мнимых хлористых солей в нефти от массовой доли промывочной воды

Установлено, что основное количество солей удаляется из нефти при промывке пресной водой в количестве 5-7 %. Снижение суммарной концентрации истинных и мнимых хлористых солей до первой группы качества – ниже 100 мг/дм^3 после очистки тяжелой нефти с исходной массовой долей сероводорода, не превышающей $300\text{-}350 \text{ млн}^{-1}$, достигается однократной промывкой водой. Однократная промывка тяжёлой нефти с массовой долей сероводорода более $350\text{-}400 \text{ млн}^{-1}$ не позволяет снизить суммарную концентрацию истинных и мнимых хлористых солей до нормативных значений. Исследования (рисунок 6) показали, что влияние продуктов взаимодействия сероводорода с реагентами-нейтрализаторами на результаты определения концентрации хлористых солей проявляются в большей степени, чем при окислении кислородом.

В третьей главе приведены результаты исследований физических методов удаления сероводорода из нефти. Показано, что использование горячей ступени сепарации при температуре 60 °С и давлении, близком к атмосферному, на большинстве объектов не позволяет снизить массовую долю сероводорода в нефти до нормативных требований. Эффективность удаления сероводорода из нефти при использовании горячей ступени сепарации не превышает 30 %.

Подача газа, не содержащего сероводород, в подводящий нефтепровод сепаратора позволяет интенсифицировать процесс его удаления из нефти. Эффективность очистки нефти ($\rho=895 \text{ кг/м}^3$; $\mu=36 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) от сероводорода с исходной массовой долей 500 млн^{-1} при температуре 60 °С и абсолютном давлении 0,12 МПа достигает 80 %. Однако при этом значительно увеличивается убыль массы нефти вследствие частичного перехода тяжёлых углеводородов в газ, что приводит к необходимости его доподготовки - отделения конденсата.

Одним из наиболее эффективных физических методов, позволяющих снизить массовую долю сероводорода в нефти до значения ниже 100 млн^{-1} , является процесс её отдувки газом в десорбционной колонне. Основными параметрами, влияющими на эффективность удаления сероводорода из нефти, являются температура, давление в десорбционной колонне и расход отдувочного газа. Оптимизация параметров процесса отдувки сероводорода из нефти в десорбционной колонне предполагает снижение массовой доли до нормативных значений при сохранении её выхода, что подразумевает исключение перехода компонентов C_{3+} в газ и, как следствие, возможных проблем, связанных с его компримированием и транспортом до газоперерабатывающего завода. На эффективность очистки нефти от сероводорода и её массовый выход существенное влияние оказывает концентрация метана, этана, азота и двуокиси углерода в составе газа, подаваемого в десорбционную колонну. Увеличение доли указанных компонентов при определенных условиях приводит к повышению эффективности очистки нефти от сероводорода и снижению её массового выхода вследствие перехода компонентов C_{3+} в состав газа отдувки. Причём при отдувке сероводорода из нефти метаном и азотом убыль её массы имеет близкие максимальные значения, углекислым газом - занимает промежуточное значение между метаном и этаном. Использование в качестве отдувочного газа

пропана даже при максимальной температуре 60 °С и минимальном абсолютном давлении в десорбционной колонне 0,12 МПа не приводит к снижению массовой доли сероводорода в нефти ниже 100 млн⁻¹. При этом основная доля пропана переходит в нефть, что приводит к увеличению её массового выхода.

Для оптимизации процесса отдувки разработан критерий сохранения массы нефти при её очистке от сероводорода до 95 млн⁻¹ в зависимости от состава газа, подаваемого в десорбционную колонну. Сохранение выхода нефти возможно при выполнении следующего условия:

$$Y_{CH_4} + Y_{N_2} + K_1 \cdot Y_{C_2H_6} + K_2 \cdot Y_{CO_2} \leq Y_{CH_4+N_2}, \quad (1)$$

где $Y_{CH_4+N_2}$ – максимальная суммарная объёмная доля метана и азота в составе отдувочного газа при сохранении массы нефти, %;

Y_{CH_4} , Y_{N_2} , Y_{CO_2} и $Y_{C_2H_6}$ – объёмные доли метана, азота, двуокиси углерода и этана в составе отдувочного газа, %;

K_1 и K_2 – коэффициенты, характеризующие отношение максимальной суммарной концентрации азота и метана к максимальным объёмным долям этана и двуокиси углерода в смеси с $C_{3+в}$ в составе отдувочного газа соответственно ($K_1 = Y_{CH_4+N_2}/Y_{C_2H_6}$; $K_2 = Y_{CH_4+N_2}/Y_{CO_2}$).

С повышением температуры нефти и снижением давления в десорбционной колонне коэффициенты K_1 и K_2 увеличиваются (рисунок 7), а максимальные суммарные объёмные доли метана и азота ($Y_{CH_4+N_2}$) снижаются (рисунок 8).

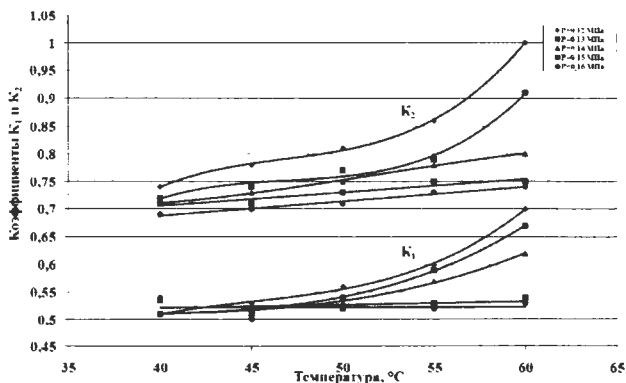


Рисунок 7 - Зависимости коэффициентов K_1 и K_2 от температуры нефти и абсолютного давления в колонне

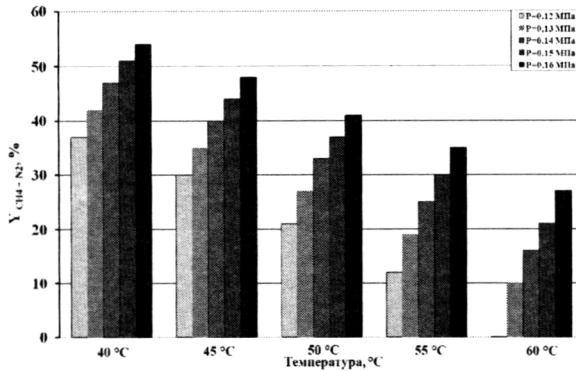


Рисунок 8 – Зависимость максимальной суммарной объёмной доли метана и азота ($Y_{CH_4+N_2}$) в составе отдувочного газа от температуры и давления

Для снижения массовой доли сероводорода в нефти ниже 100 млн^{-1} и сохранения её выхода в зависимости от доли указанных компонентов в газе, подаваемом в десорбционную колонну, осуществляется оптимизация температуры и давления.

Для предварительной оценки параметров эксплуатации десорбционной колонны на объектах ОАО «Татнефть» разработана номограмма для определения требуемого удельного расхода отдувочного газа при снижении массовой доли сероводорода в нефти с 550 до 95 млн^{-1} в диапазоне температур её нагрева от 40 до 60 °C и давлений от $0,12$ до $0,16$ МПа (рисунок 9).

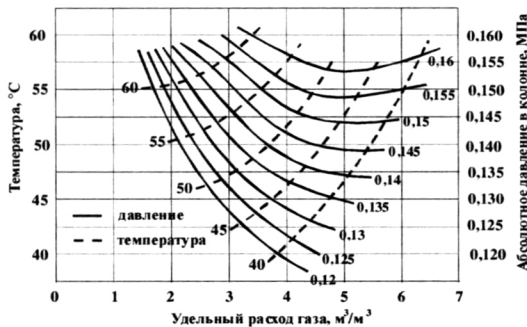


Рисунок 9 – Номограмма для выбора параметров отдувки сероводорода в десорбционной колонне

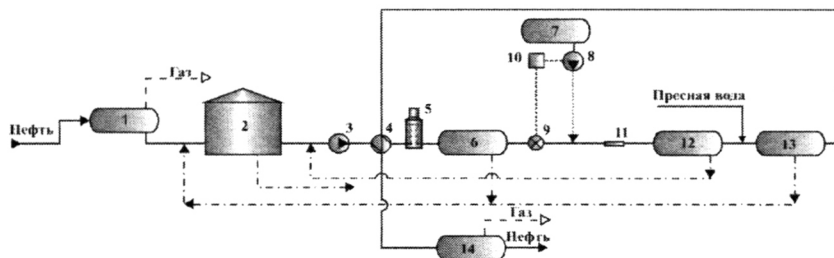
Номограмма позволяет определить требуемый расход отдувочного газа для условий эксплуатации объектов ОАО «Татнефть».

В четвёртой главе представлены результаты промысловых испытаний технологий очистки нефти от сероводорода. Испытаниями технологии нейтрализации сероводорода реагентами в товарной нефти подтверждено влияние продуктов их взаимодействия на точку эквивалентности химической реакции, лежащей в основе методики определения концентрации хлористых солей. При этом подача реагентов Десульфон-СНПХ-1200 и ПСВ-3401 Б в 2-3 %-ную водонефтяную эмульсию на приём сырьевого насоса и в нефть между ступенями глубокого обезвоживания и обессоливания позволяет снизить массовую долю сероводорода ниже 100 млн^{-1} и устранить указанное влияние (таблица 1). При этом подача реагентов-нейтрализаторов в 2-3 % водонефтяную эмульсию приводит к значительному (в 1,5-2 раза) увеличению их расхода по сравнению с дозированием в товарную нефть.

Таблица 1 – Результаты испытаний реагентов-нейтрализаторов сероводорода

Объект	Марка реагента	Точка подачи реагента	Массовая доля промывочной воды, %	Массовая доля H_2S , млн^{-1}		Концентрация хлористых солей, мг/дм^3	Удельный расход реагента кг/т	Расходный коэф. реагента, г/г
				исходная	конечная			
СТХУ НГДУ «Джалильнефть»	Десульфон-СНПХ-1200	на приём сырьевого насоса	5	270-380	63	79	1,5	4,73
ДУПВСН НГДУ «Джалильнефть»	Десульфон-СНПХ-1200		1,5	310-400	37	48	0,8	2,22
Кичуйская УПВСН НГДУ «Елховнефть»	ПСВ 3401-Б		10	500-600	55	66	3,6	6,61
Кама-Исмагил. УПВСН НГДУ «Лениногорскнефть»	НТ-31		0,6	250-280	37	52	1,36	5,60
УПН НГДУ «Бавлынефть»	ПСВ 3401-Б	после ступени глубокого обезвоживания	1,5	200-240	91	95	1,48	9,93
	Десульфон-СНПХ-1200				50	85	0,9	5,30
	Десульфон-СНПХ-1200				70	52	0,74	4,35
	ПСВ 3401-Б				60	70	1,0	5,56

Следовательно, оптимальным является ввод реагентов в нефтяной поток после ступени глубокого обезвоживания с последующим сбросом выделившейся водной фазы и промывкой нефти от хлористых солей и продуктов реакции на ступени обессоливания (рисунок 10).



1 – первая ступень сепарации; 2 – ступень предварительного обезвоживания; 3 – сырьевой насос; 4 - теплообменник; 5 – нагреватель; 6 – ступень глубокого обезвоживания; 7 – ёмкость узла приёма и хранения реагента; 8 – насос-дозатор; 9 – расходомер; 10 – частотный регулируемый привод; 11 – смесительное устройство; 12 – отстойник; 13 – ступень обессоливания; 14 – буферная ёмкость

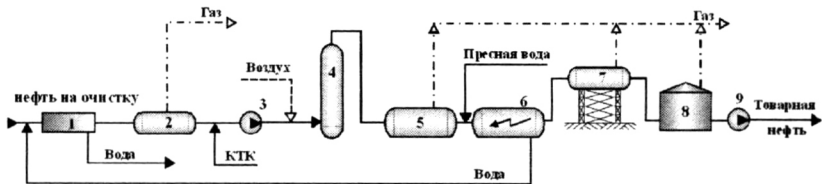
Рисунок 10 – Принципиальная схема установки подготовки нефти с привязкой узла дозирования реагентов после ступени глубокого обезвоживания

Технология нейтрализации сероводорода в нефти с подачей реагента-нейтрализатора после ступени глубокого обезвоживания реализована на УПН НГДУ «Бавлынефть» ОАО «Татнефть», защищена патентом РФ 2424035.

Для указанного объекта приведена технико-экономическая оценка применения технологии нейтрализации сероводорода в нефти. За базовый принят вариант подачи реагента-нейтрализатора сероводорода в водонефтяную эмульсию на приём сырьевого насоса, за внедряемый – в нефть после ступени глубокого обезвоживания. Уменьшение затрат достигается за счёт снижения удельного расхода реагента Десульфон-СНПХ-1200 с 0,9 до

0,74 кг/т. Годовой экономический эффект составил 14 млн. руб.

Промысловые испытания технологии прямого окисления кислородом в присутствии водно-аммиачного раствора фталоцианинового катализатора на УПВСН «Кутема» показали, что указанный процесс позволяет снизить массовую долю сероводорода в нефти до нормативных значений. Одновременно исследованиями подтверждено влияние продуктов взаимодействия кислорода с сероводородом на протекание химических реакций при определении концентрации хлористых солей. Промысловыми испытаниями установлена возможность исключения указанного влияния путём отмывки указанных продуктов реакции пресной водой. Оптимальным вариантом, позволяющим устранить указанное влияние продуктов реакции кислорода с сероводородом, является проведение промывки нефти пресной водой на ступени обессоливания (рисунок 11).



1 – блок сепарации, нагрева и глубокого обезвоживания; 2 – буферная ёмкость;
3, 9 – насос; 4 – реактор; 5 – сепаратор; 6 – электродегидратор; 7 – сепаратор КСУ;
8 – резервуар

Рисунок 11 – Принципиальная схема размещения установки прямого окисления сероводорода кислородом после ступени глубокого обезвоживания

Промысловыми испытаниями технологии отдувки сероводорода из нефти углеводородным газом в десорбционной колонне показана возможность снижения его массовой доли до требуемых значений (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты испытаний технологии отдувки сероводорода из нефти

Наименование объекта	Температура нефти, °С	Абсолютное давление в колонне, МПа	Удельный расход газа, м ³ /м ³	Массовая доля H ₂ S, млн ⁻¹		Эффективность, %
				до колонны	после колонны	
МЦПС НГДУ «Альметьевнефть»	52	0,15	4,0	550	90	84
УПВСН НГДУ «Ямашнефть»	60	0,16	3,5	450	85	81
Кичуйская УПВСН НГДУ «Елховнефть»	58	0,13	2,2	482	93	81
Сулеевская ТХУ НГДУ «Джалильнефть»	40	0,11	3,5	370	87	76
Акташская УПВСН НГДУ «Елховнефть»	49	0,13	4,0	360	95	74
Кама-Исмагиловская УПВСН НГДУ «Ленингорскнефть»	47	0,15	4,0	280	96	66
Куакбашская УПВСН НГДУ «Ленингорскнефть»	54	0,12	3,1	500	91	80

Установлено, что на объектах ОАО «Татнефть» при отдувке сероводорода из нефти до 95 млн⁻¹ сохранение её массового выхода, учитывая компонентный состав газа, подаваемого в десорбционную колонну, возможно только на Акташской УПВСН и Кама-Исмагиловской УПВСН при температуре не выше 40 °С и абсолютном давлении не ниже 0,13 МПа. Для сохранения выхода нефти целесообразно совмещать отдувку сероводорода в десорбционной колонне до определенного значения, определяющегося технико-экономическими показателями, с последующей нейтрализацией реагентами (рисунок 12).

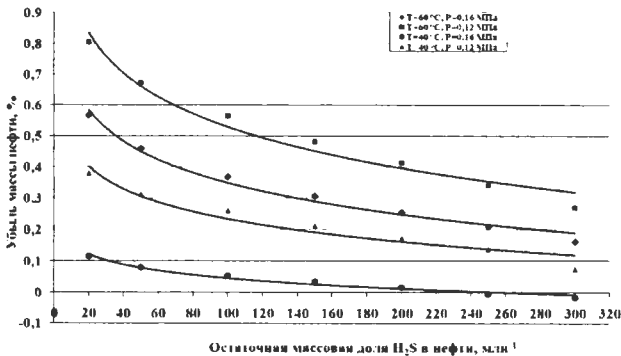
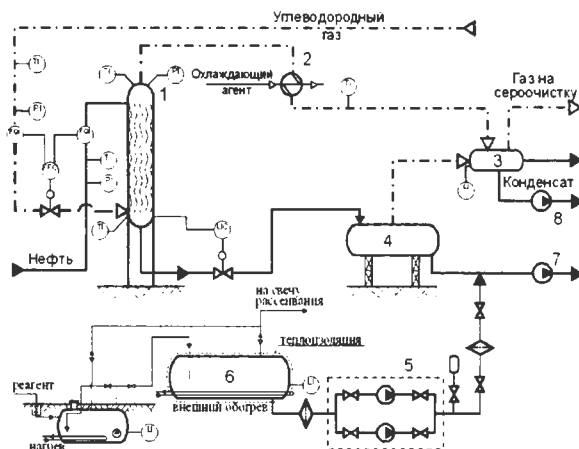


Рисунок 12 – Зависимость убыли массы нефти от остаточной массовой доли сероводорода

Разработана комплексная технология, включающая отдувку сероводорода из нефти углеводородным газом в десорбционной колонне с последующей нейтрализацией реагентами (рисунок 13).



- 1 – десорбционная колонна; 2– охладитель; 3 - конденсатосборник,
4 - сепаратор; 5 – дозировочные насосы; 6 – ёмкость хранения реагента;
7– товарный насос; 8-насос откачки конденсата

Рисунок 13- Комплексная технология очистки нефти от сероводорода

Комплексную технологию целесообразно использовать преимущественно для глубокой очистки нефти от сероводорода. Технология защищена патентом РФ 2305123, разработан РД 153-39.0-687-10 «Инструкция по применению технологий удаления сероводорода из товарных нефтей».

Технологии очистки нефти от сероводорода внедрены на 9 объектах ОАО «Татнефть» суммарной производительностью 13 млн. тонн в год. От внедрения технологий очистки нефти от сероводорода в 2010 году экономический эффект составил 260,8 млн. руб.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведён анализ сложившейся инфраструктуры объектов нефтегазосбора, методов удаления сероводорода из нефти, определена его массовая доля на объектах подготовки. Показано, что для оптимизации затрат на очистку нефти от сероводорода на УПВСН ОАО «Татнефть» целесообразен дифференцированный подход, учитывающий условия эффективного применения технологий.

2. Исследованиями установлено, что наиболее эффективными реагентами-нейтрализаторами для очистки нефтей Татарстана от сероводорода являются композиции на основе формальдегида и аминов.

3. Впервые установлено, что при нейтрализации сероводорода реагентами на основе аминок-формальдегидных композиций и окислении кислородом образующие в виде мнимых хлористых солей продукты их взаимодействия оказывают влияние на точку эквивалентности химической реакции, лежащей в основе методики определения концентрации хлористых солей.

4. Снижение суммарной концентрации истинных и мнимых хлористых солей до первой группы качества по ГОСТ Р 51858-2002 после очистки тяжелой нефти плотностью 916 кг/м^3 при температуре 60°C с исходной массовой долей сероводорода, не превышающей $300\text{--}350 \text{ млн}^{-1}$, достигается однократной промывкой водой в количестве $5\text{--}7\%$.

5. Разработана технология очистки нефти от сероводорода с подачей реагентов-нейтрализаторов после ступени глубокого обезвоживания (патент № 2424035). При этом удаление продуктов взаимодействия реагентов с сероводородом осуществляется промывкой нефти пресной водой на ступени обессоливания.

6. Показано, что технология прямого окисления сероводорода в тяжёлых нефтях кислородом в присутствии водно-аммиачного раствора фталоцианинового катализатора позволяет снизить массовую долю сероводорода в ней до

нормативных значений. При этом влияние продуктов взаимодействия сероводорода с кислородом на результаты определения концентрации хлористых солей в нефти проявляется в меньшей степени, чем при нейтрализации реагентами. Установлена возможность отмывки продуктов взаимодействия сероводорода с кислородом пресной водой на ступени обессоливания.

7. Разработан критерий сохранения массы нефти при её очистке от сероводорода в десорбционной колонне в зависимости от основных параметров и состава отдувочного газа.

8. Показано, что для минимизации убыли массы нефти целесообразно сочетать отдувку в десорбционной колонне с последующим доведением массовой доли сероводорода до нормативных значений реагентами-нейтрализаторами. Разработана комплексная технология очистки нефти от сероводорода, совмещающая её отдувку в десорбционной колонне с последующей нейтрализацией реагентами (патент № 2305123).

9. Разработан РД 153-39.0-687-10 «Инструкция по применению технологий удаления сероводорода из товарных нефтей».

10. Технологии очистки нефти от сероводорода внедрены на девяти объектах ОАО «Татнефть» суммарной производительностью 13 млн. тонн в год с годовым экономическим эффектом в размере 260,8 млн. руб.

Основное положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Шипилов, Д.Д. Технологии очистки нефти от сероводорода [Текст] / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, Р.Р. Мухаметгалеев // Нефтяное хозяйство. - 2008. - №7. - С.82-85.

2. Шипилов, Д.Д. Исследование эффективности нейтрализации сероводорода в нефти химическими реагентами [Текст] / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, А.А. Ануфриев // Нефтяное хозяйство. - 2009. - №7. - С.66-69.

3. Шипилов, Д.Д. Оптимизация технологии очистки нефти от сероводорода отдувкой в десорбционной колонне [Текст] / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, Л.М. Калинина // Нефтепромысловое дело. - 2010. - №11. - С. 53-57.

4. Шипилов, Д.Д., Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти [Текст] / А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов, Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, Н.С. Профатилова // Технологии нефти и газа. - 2010. - №4. - С. 19-23.

5. Шипилов, Д.Д. Условия применимости технологии очистки нефти от сероводорода методом отдувки [Текст] / Р.З. Сахабутдинов, Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин // Технологии нефти и газа. - 2007. - №4. - С. 3-9.

6. Шипилов, Д.Д. Решение проблемы удаления сероводорода из товарной нефти в ОАО «Татнефть» [Текст] / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, А.В. Большаков, Р.Р. Мухаметгалеев // Технологии нефти и газа. -2007. - №2. - С.13-18.

7. Пат. 2316377 Российская Федерация, МПК В01 D19/00 Способ подготовки сероводородсодержащей нефти [Текст] / Сахабутдинов Р.З., Шипилов Д.Д., Шаталов А.Н., Гарифуллин Р.М.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть»; опубл. 10.02.2008, Бюл. № 4.

8. Пат. 2305123 Российская Федерация, МПК C10G29/20, B01 D19/00, B01D53/52. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти [Текст] / Сахабутдинов Р.З., Шаталов А.Н., Шипилов Д.Д., Гарифуллин Р.М.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть»; опубл. 08.27.2007, Бюл. № 24.

9. Пат. 2412740 Российская Федерация, МПК B01 D19/00. Установка подготовки сероводородсодержащей нефти [Текст] / Шаталов А.Н., Гарифуллин Р.М., Сахабутдинов Р.З., Шипилов Д.Д.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть»; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6.

10. Пат. 2424035 Российская Федерация, МПК B01 D19/00, C10G29/00. Установка подготовки сероводородсодержащей нефти [Текст] / Шаталов А.Н., Сахабутдинов Р.З., Гарифуллин Р.М., Шипилов Д.Д. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть»; опубл. 20.07.2011, Бюл. № 20.

11. Шипилов, Д.Д. Исследование эффективности промывки при использовании метода каталитического окисления сероводорода в нефти [Текст] / Д.Д. Шипилов, Р.М. Гарифуллин, Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, А.З. Мингазова, Н.В. Антонова // Сборник научных трудов «ТатНИПИнефть». Выпуск №LXXVIII – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». – 2010. – С. 302-309.

12. Шипилов, Д.Д. Перспективы и оценка возможности использования физических методов удаления сероводорода из нефти [Текст] // Сборник тезисов докладов молодёжной научно-практической конференции, посвященной 50-летию института «ТатНИПИнефть» // Т. II – Бугульма. – 2006. – С.157-158.

13. Шипилов, Д.Д. Опыт использования химических методов очистки нефти от сероводорода на объектах ОАО «Татнефть» [Текст] / А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, Р.З. Сахабутдинов // Сборник науч. тр. ТатНИПИнефть. – 2009. – С. 371-384.

14. Шипилов, Д.Д. Исследование физических методов удаления сероводорода из нефти [Текст] / А.В. Филипов, А.В. Большаков, Д.Д. Шипилов // Сборник тезисов докладов молодёжной научно-практической конференции, посвященной 45-летию НГДУ «Джалильнефть», Т. II. - Джалиль: НГДУ «Джалильнефть». – 2004. – С.111-112.

Отпечатано в секторе оперативной полиграфии
института «ТатНИПинефть» ОАО «Татнефть»
на Xerox WC 5655
тел.: (85594) 78-656, 78-565
Подписано в печать 19.08.2011 г.
Заказ №1908111 Тираж 100 экз.